



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:
Buie, et. al.

Serial No.: 10/024,958

Filed: December 18, 2001

Confirmation No.: 3439

For: ETCH PROCESS FOR
PHOTOLITHOGRAPHIC
RETICLE
MANUFACTURING WITH
IMPROVED ETCH BIAS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

~~~~~

Group Art Unit: 1756

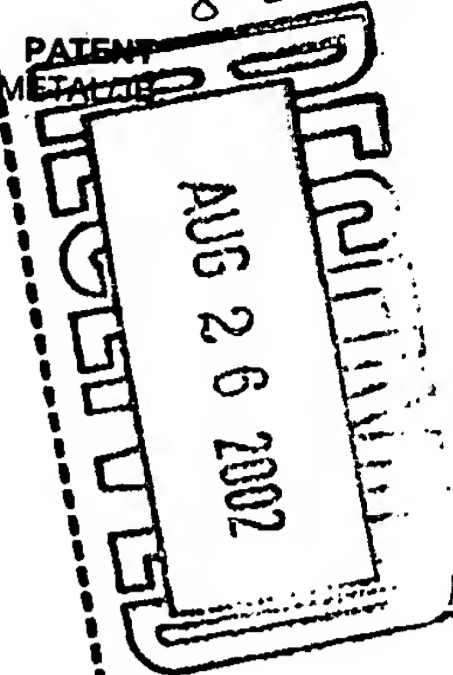
Examiner: Unknown

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

TECHNOLOGY CENTER 1700

AUG 20 2002

RECEIVED



| CERTIFICATE OF MAILING<br>37 CFR 1.8                                                                                                                                                                                                 |                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| I hereby certify that this correspondence is being deposited on<br><u>8/12</u> , 2002 with the United States Postal Service<br>as First Class Mail in an envelope addressed to:<br>Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231. |                                      |
| <u>8/12/02</u><br>Date                                                                                                                                                                                                               | <u>Keith M. Tackett</u><br>Signature |

CLAIM TO PRIORITY

Applicant(s) reaffirm the claim for the benefit of filing date of the following foreign patent application referred to in Applicant's Declaration:

German Application Serial Number 101 46 935.7 filed September 24, 2001.

A copy of the application certified by the German Patent Office is enclosed.

Respectfully submitted,

Keith M. Tackett

Keith M. Tackett  
Registration No. 32,008  
MOSER, PATTERSON & SHERIDAN, L.L.P.  
3040 Post Oak Blvd., Suite 1500  
Houston, TX 77056  
Telephone: (713) 623-4844  
Facsimile: (713) 623-4846  
Attorney for Applicant(s)



# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

101 46 935.7

**Anmeldetag:**

24. September 2001

**Anmelder/Inhaber:**

Infineon Technologies AG,  
München/DE;  
Applied Materials GmbH,  
Ismaning/DE.

**Bezeichnung:**

Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske

**IPC:**

C 23 F, G 03 F

RECEIVED  
AUG 20 2002  
TECHNOLOGY CENTER 1700

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Juli 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weihmayr

# MÜLLER & HOFFMANN – PATENTANWÄLTE

European Patent Attorneys – European Trademark Attorneys

Innere Wiener Strasse 17  
D-81667 München

Anwaltsakte: 11404

Ko/gr

Anmelderzeichen: 200108098  
(2001 E 07413 DE)

24.09.2001

## **Infineon Technologies AG**

St.-Martin-Straße 53  
81669 München

und

## **Applied Materials GmbH**

Freisinger Straße 34  
85737 Ismaning

---

**Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske**

---

---

Beschreibung

Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske aus einer auf einem Substrat vorgesehenen Chrom-Absorberschicht.

Die Entwicklung von Mikrochips geht hin zu einer immer größeren Integrationsdichte der elektronischen Bausteine. Dadurch steigt einerseits beispielsweise die Speicherdichte von Speicherchips und andererseits erniedrigt sich der Preis des einzelnen Bausteins. Die Herstellung von Mikrochips umfasst lithografische Schritte, in denen mit Hilfe einer Fotomaske die auf einem Halbleiterkörper zu erzeugende Struktur in einer fotoempfindlichen Lackschicht abgebildet wird. Nach Entwicklung der Lackschicht wird eine Resiststruktur erhalten, die wiederum als Maske für Ätzprozesse oder bei der Abscheidung strukturierter Halbleiterschichten dienen kann.

- Zur Herstellung von Fotomasken, die zur Strukturierung von fotoempfindlichen Lackschichten eingesetzt werden, wird derzeit oft eine Chrom/Chromoxid-Absorberschicht in Sandwichanordnung auf einem Quarzglassubstrat durch Ätzen mit der gewünschten Struktur versehen. Unter einer Chrom/Chromoxid-Absorberschicht ist dabei eine mit einer Chromoxid- ( $\text{CrO}_x$ -) Schicht versehene bzw. unter dieser liegende Chromschicht zu verstehen. Mit der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht versehene Bereiche des Quarzglassubstrates sind dabei für Licht undurchlässig, während von der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht befreite Teile des Quarzglassubstrates für Licht durchlässig sind. Das Ätzen der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht zu deren Strukturierung kann nasschemisch oder mittels eines Plasmas, beispielsweise in ICP-Plasmaätzreaktoren (ICP = Inductive

Coupled Plasma) vorgenommen werden. Die Maskierung der Plasmaätzung erfolgt durch Fotolacke, wobei für diese Plasmaätzung eine Chemie eingesetzt wird, die üblicherweise Chlor, Sauerstoff und gelegentlich Helium enthält.

5

Mittels dieser Chemie wird als Ätzprodukt flüchtiges Chromylchlorid ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) gebildet.

Im einzelnen ist aus US 4 229 247 die Verwendung von  $\text{CCl}_4$  zum Ätzen von Chrom bekannt, während US 3 951 709 einen Prozess beschreibt, bei dem Sauerstoff und eine Halogen enthaltende Verbindung verwendet wird, um Chrom durch Erzeugen von Oxychloriden zu ätzen.

- 15 Ein Nachteil der bekannten Prozesse ist darin zu sehen, dass durch einen Sauerstoffanteil ein relativ großer Abtrag der auf der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht zu deren Strukturierung vorgesehenen Fotolackschicht verursacht wird. Sauerstoff bedingt nämlich einen lateralen Fotolackabtrag und damit eine Aufweitung von in der Absorberschicht zu ätzenden Gräben, was als "Ätzbias" bezeichnet wird.
- 20

- Bei der Verwendung von Chlor, Sauerstoff und optional Helium als Ätzchemie tritt ein Ätzbias von wenigstens etwa 60 bis 25 100 nm auf, was im einzelnen vom Chromanteil, also letztlich der Dicke der Chrom/Chromoxidschicht, abhängig ist.

- Der Ätzbias zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Chrom/Fotolack-Ätzselektivität. Mit anderen Worten, je höher diese Ätzselektivität ist, desto geringer ist der Ätzbias. Die 30 Chrom/Fotolack-Ätzselektivität liegt bei der genannten Ätzchemie aus Chlor, Sauerstoff und optional Helium in der Größenordnung von 1:1 bis 1,5:1. Eine Verringerung des Ätzbias ist unabdingbare Voraussetzung für die Erzeugung von immer

kleiner werdenden Strukturgrößen, die unterhalb von beispielsweise 560 nm liegen.

5 Durch den Einsatz von dünneren Chrom/Chromoxid-Absorberschichten auf dem Quarzglassubstrat kann zwar die Ätzzeit für das Ätzen der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht verkürzt werden, was auch zu einem verringerten Abtrag der Fotolackschicht und damit zu einem reduzierten Ätzbias führt. Die gegenwärtig dünnsten in der Fertigung eingesetzten Chrom/Chromoxid-Absorberschichten haben aber eine Dicke von immerhin 70 nm, so dass ein Ersatz von beispielsweise standardmäßig 100 nm dicken Absorberschichten durch 70 nm dicke Absorberschichten eine Einsparung an Ätzbias von etwa 30 % bewirkt. Dünner Absorberschichten als solche mit einer  
15 Schichtdicke von 70 nm sind derzeit defektfrei nicht zu erhalten.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske aus einer auf einem Substrat vorgesehenen Chrom/Chromoxid-Absorberschicht zu schaffen, bei dem die Chrom/Fotolack-Ätzselektivität einen wesentlich höheren Wert als 1,5:1 hat, so dass der Ätzbias deutlich vermindert ist.

25 Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Ätzmittel ein CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch verwendet wird.

30 Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Durch die Verwendung des CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisches als Ätzmittel wird eine neuartige Ätzchemie eingeführt. Diese Ätzchemie nutzt die Bildung von unter üblichen Ätzbedingungen im Plasma  
35 flüchtigem Chromhexacarbonyl (Cr(CO)<sub>6</sub>) aus Chrom (Cr) und

Kohlenmonoxid (CO). Dadurch kann auf die Zumischung von Sauerstoff zum Ätzgas verzichtet werden, so dass die Sauerstoffkonzentration im Ätzgas auf den durch die Dissoziation von Kohlenmonoxid entstandenen Anteil minimiert ist.

5

Die Erfinder haben nun erkannt, dass ein Ätzprozess mit Kohlenmonoxid als alleinigem Ätzgas nicht ausführbar ist, da offenbar die Bildung von Chromcarbid einen Ätzangriff verhindert. Erst durch einen Zusatz von Chlor, also mit dem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch, kann eine befriedigende Ätzung der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht erreicht werden. Die dabei ablaufenden Reaktionen konnten noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Auch ist die Rolle von CO als Polymerbildner für eine Seitenwandpassivierung noch nicht vollständig verstanden.

15

Es hat sich aber gezeigt, dass mit der erfindungsgemäßen Ätzchemie eine Chrom/Fotolack-Ätzselektivität zu erreichen ist, die größer als 3:1 ist, was eine überraschend starke Verringerung des Ätzbias bedeutet.

20

Eine Feineinstellung des Ätzprozesses mit dem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch kann durch einen Zusatz von Inertgasen zu diesem Gemisch vorgenommen werden. Geeignete Inertgase sind Helium, Argon und Stickstoff, die einzeln oder in mehreren Komponenten dem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch beigemischt werden können. Geringe Mengen an Sauerstoff können die Chrom-Ätzrate deutlich erhöhen, wobei die Selektivität Chrom/Fotolack nicht stark verringert wird.

25

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert, in deren einziger Fig. 1 ein Schnitt durch ein Quarzglassubstrat mit einer durch eine Fotolackschicht strukturierten Chrom/Chromoxidschicht gezeigt ist.

30

Auf ein Quarzglassubstrat 1, das lichtdurchlässig ist, wird ganzflächig eine etwa 70 bis 100 nm dicke Chrom/Chromoxidschicht 2 aufgetragen, die ihrerseits mit einer Fotolackschicht 3 bedeckt wird. Die Chrom/Chromoxid-Absorberschicht 2 besteht dabei aus einer Chromschicht 2a und einer darauf vorgesehenen Chromoxidschicht 2b. Diese Fotolackschicht 3 wird in üblicher Weise strukturiert, um in ihr Fenster 4 zu erzeugen, was beispielsweise durch Belichtung oder den Einsatz von Elektronenstrahlen geschehen kann.

10 Wird nun ein übliches Ätzmittel, wie beispielsweise Chlor, Sauerstoff und optional Helium zum Plasmaätzen der noch ganzflächigen Chrom/Chromoxidschicht 2 in den Fenstern 4 eingesetzt, so tritt ein Fotolackabtrag auf, der zu einem 15 Ätzbias führt, was durch Strichlinien 5 angedeutet ist.

Erfindungsgemäß wird aber anstelle der üblichen Ätzchemie aus Chlor, Sauerstoff und optional Helium eine neuartige Ätzchemie aus einem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch zum Plasmaätzen verwendet. 20 Diesem Gemisch kann zur Feineinstellung des Ätzprozesses und insbesondere des Ätzabtrages noch ein Zusatz von Inertgasen, wie Helium, Argon und Stickstoff und/oder aber auch Sauerstoff beigemischt werden. Durch den Einsatz dieser neuartigen Chemie ist eine Chrom/Fotolack-Ätzselektivität, die größer 25 als 3:1 ist, anstelle von 1,5:1 mit der herkömmlichen Ätzchemie aus Chlor, Sauerstoff und optional Helium zu erreichen. Die hohe Ätzselektivität von über 3:1 bedeutet eine dramatische Verringerung des Ätzbias, so dass dieser praktisch verschwindet.

30 Wesentlich an der vorliegenden Erfindung ist also die Verwendung eines CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisches für das Ätzen einer auf einem Quarzglassubstrat aufgetragenen dünnen Chrom/Chromoxidschicht zur Bildung einer strukturierten Chrom/Chromoxidschicht 35 Absorberschicht als Fotomaske.

---

In dem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch können CO und Cl<sub>2</sub> ungefähr in gleichen Teilen eingesetzt werden. Es sind aber auch andere Mengenverhältnisse möglich.

5

Schließlich ist es möglich, die Chromoxidschicht mit einem Prozeß höherer Selektivität zu Fotolack als die darunter liegende Chromschicht zu ätzen, was den Ätzbias zusätzlich erniedrigt.

---

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske aus einer auf  
einem Substrat (1) vorgesehenen Chrom/Chromoxid-Absorber-  
5 schicht (2), bei dem auf die Chrom/Chromoxid-Absorberschicht  
(2) eine Fotolackschicht (3) aufgetragen und strukturiert  
(vgl. 4) wird und bei dem die von der Fotolackschicht frei-  
liegenden Bereiche der Chrom/Chromoxid-Absorberschicht (2)  
durch Einwirkung eines Ätzmittels abgetragen werden,  
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass als Ätzmittel ein CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
15 dass dem CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisch Inertgas und/oder Sauerstoff zuge-  
setzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
20 dass als Inertgas eines oder mehrere Gase aus He, Ar und N<sub>2</sub>  
eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
25 dass CO und Cl<sub>2</sub> in dem Gemisch ungefähr in gleichen Teilen  
eingesetzt werden.

5. Verwendung eines CO/Cl<sub>2</sub>-Gemisches zum Ätzen einer  
Chrom/Chromoxid-Absorberschicht (2) auf einem Substrat (1).

---

Zusammenfassung

Verfahren zum Herstellen einer Fotomaske

- 5 Die Erfindung betrifft eine Ätzchemie aus einem  $\text{CO}/\text{Cl}_2$ -Gemisch zum Ätzen einer Chrom-Absorberschicht (2) auf einem Quarzglassubstrat (1).

(Fig. 1)

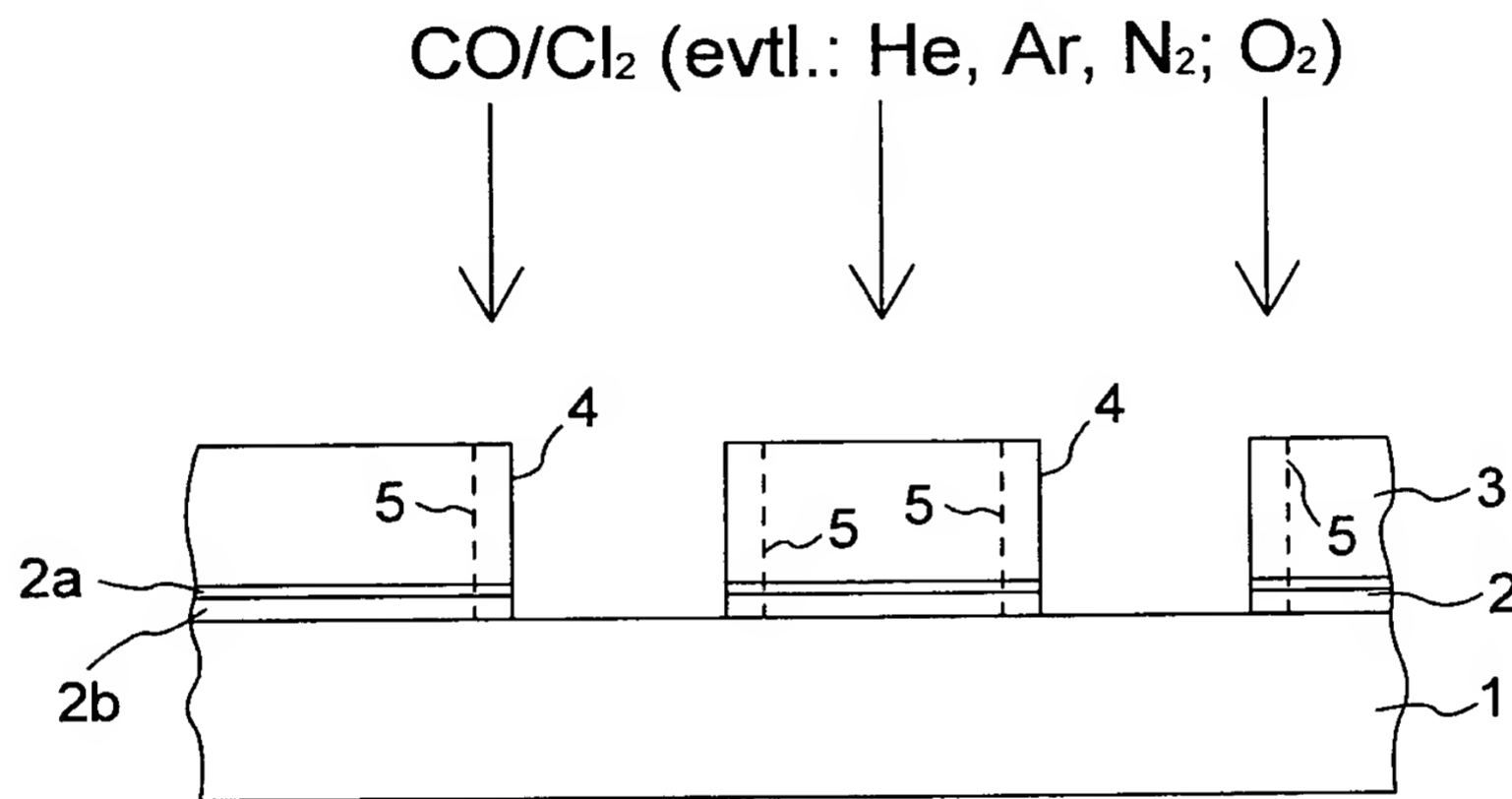
1. Infineon Technologies AG  
2. Applied Materials GmbH  
Siemens AZ: 2001 08098  
Erfindungsmeldung: 2001 E 07413 DE

11404

---

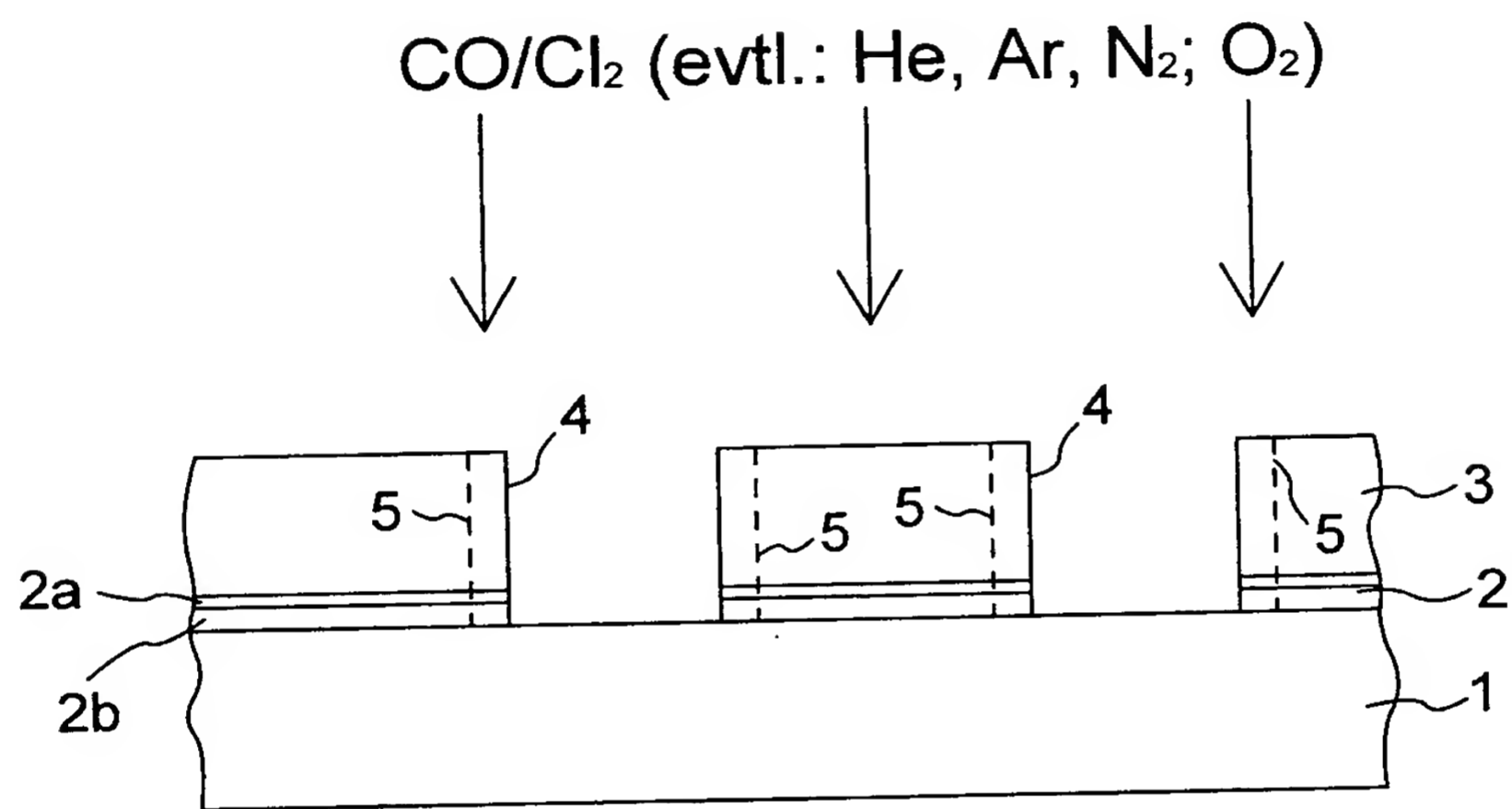
## Bezugszeichenliste

- |    |                                 |
|----|---------------------------------|
| 1  | Quarzglassubstrat               |
| 2  | Chrom/Chromoxid-Absorberschicht |
| 2a | Chromschicht                    |
| 2b | Chromoxidschicht                |
| 3  | Fotolackschicht                 |
| 4  | Fenster                         |
| 5  | Strichlinie für Ätzbias         |



Figur

Figur für die Zusammenfassung



Figur